

6. Пучкарева Л.Н., Чесноков С.М., Шулепов И.А. Особенности ионной имплантации вольфрама, молибдена и углерода при использовании одноэлементных и композиционных катодов в частотно-импульсном режиме // Физика и химия обработки материалов. – 1998. – № 5. – С. 11–15.
7. Абдрашитов В.Г., Рыжов В.В., Сергеев В.П., Яновский В.П. Исследование температурного режима мартенситных сталей при высокочастотной ионной имплантации // Физика и химия обработки материалов. – 1992. – № 4. – С. 22–27.
8. Oliver W., Pharr G. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. – 1992. – V. 7. – № 6. – P. 1564–1583.
9. Нефедов В.И., Черепин В.Т. Физические методы исследования поверхности твердых тел. – М.: Наука, 1983. – 296 с.
10. Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей / Под ред. А.Ф. Буренкова, Ф.Ф. Комарова, М.А. Кумахова, М.М. Темкина – Минск: Изд-во БГУ, 1980. – 352 с.
11. Brown I.G., Feinberg B. and Galvin J.E. Multiply stripped ion generation in the metal vapor vacuum arc // J. Appl. Phys. – 1988. – V. 63. – № 10. – P. 4889–4898.
12. Sasaki J., Brown I.G. Ion spectra of vacuum arc plasma with compound and alloy cathodes // J. Appl. Phys. – 1989. – V. 66. – № 11. – P. 5198–5203.
13. Коротаев А.Д., Тюменцев А.Н. Аморфизация металлов методами ионной имплантации и ионного перемешивания // Известия вузов. Физика. – 1994. – № 8. – С. 3–29.
14. Grummon D.S., Morrison D.J., Jones J.W., Was G.S. Ion implantation and fatigue crack initiation: interaction of persistent slip bands with modified surface layers // Mater. Sci. Eng. A. – 1989. – V. 115. – P. 331–336.

УДК 678.5

## ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ КОНТАКТЕ С ЖИДКИМИ СРЕДАМИ

Н.Н. Минакова, А.Ю. Бортников

Алтайский государственный технический университет, г. Барнаул

*Рассматривается поведение в жидких агрессивных средах полимеров, наполненных высокодисперсными марками технического углерода. Установлено, что вклад технического углерода в стабильность объемного электрического сопротивления при работе в жидкой агрессивной среде не ограничен параметрами дисперсности и структурности. На примере печного технического углерода показано, что существенную роль играют органические соединения поверхности, которые избирательно реагируют на вид растворителя.*

Резистивные изделия из наполненных техническим углеродом полимеров зачастую работают в агрессивных средах самого широкого спектра. В литературе, в том числе и в ряде монографий, описана природа дестабилизирующего воздействия, зависимость интенсивности набухания от надмолекулярной структуры полимера, формы и строения макромолекул, вида растворителя и т.д. [1, 2]. Основное внимание при этом уделяется вкладу деструкции полимера в изменение физико-механических характеристик композиционных материалов.

Поведение в агрессивных средах резистивных наполненных техническим углеродом полимеров, в частности, изменение их электрофизических характеристик, рассматривается существенно меньше. При этом в основном изучается роль связующей основы, поскольку давно известен факт увеличения объемного сопротивления ( $\rho_v$ ) композита за счет проникновения жидкой среды в полимер [3]. Вкладу наполнителя в физикохимию диффузионных процессов уделяется существенно меньшее внимание. Он, согласно исследованиям, зависит от уровня активности технического углерода [4]. Увеличение энергетической активности технического углерода в наполненном полимере приводит к возрастанию межфазных взаимодействий, повышая как стойкость к набуханию, так и механические

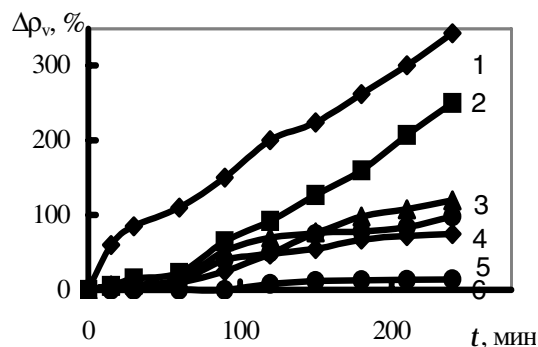
свойства [5]. В настоящее время не подвергается сомнению общий принцип действия активного наполнителя, заключающийся не только в физическом уменьшении доли полимера в композиции, но и в появлении развитой пространственной сетки, увеличивающей долю межфазного слоя [4]. На основании этого были предсказаны и подтверждены экспериментально существенное повышение  $\rho_v$  композиционного материала в любом растворителе при уменьшении концентрации дисперсного наполнителя, его ярко выраженная зависимость от вида связующего [3]. Однако процессы, изменяющие массу и объем материала в присутствии растворителя, из-за эффектов сложного межфазного взаимодействия не могут быть однозначно спроецированы на природу формирования  $\rho_v$  при набухании. Одни из них могут превалировать, другие — не оказывать существенного влияния. Возможно появление новых эффектов, заметно влияющих только на величину  $\rho_v$ . Представляет значительный интерес для прогнозирования свойств и выявления условий функционирования конкретных резистивных изделий исследование изменения  $\rho_v$  композиционного материала в агрессивной среде в зависимости от типа активного наполнителя.

Данная работа посвящена изучению влияния высокодисперсного наполнителя на стабильность

объемного электрического сопротивления ( $\rho_v$ ) наполненных техническим углеродом каучуков при действии агрессивных сред и поиску параметров, позволяющих оценить эту характеристику на стадии проектирования материала. В качестве метода решения предлагается совместное исследование закономерностей изменения  $\rho_v$  и кинетики диффузии при анализе как по самому параметру, так и по скорости его изменения.

Объекты исследования выбраны таким образом, чтобы изучить вклад технического углерода различных марок в стабильность  $\rho_v$  для широкого набора каучуков и растворителей. Сравнивались композиционные материалы, изготовленные по стандартной технологии (смешение, вулканизация) при одинаковом содержании технического углерода, составляющем 80 в.ч. на 100 в.ч. каучука. Такая концентрация оказалась предельно возможной по технологическим условиям без применения в смеси мягчителей [6]. Использован технический углерод печного типа различной дисперсности марок ПМ-50 (П-514), ПМ-100 (П-234), ПМЭ-100В. Связующей основой служили бутилкаучук, бутадиен-нитрильный каучук, нитрильный каучук. В качестве агрессивных сред выбраны толуол, гексан, четыреххлористый углерод, трансформаторное масло. Они представляют собой классы органических соединений, отличающиеся по своему строению, растворяющей способности.

Исследованы резисторы — образцы диаметром 0,03 м и высотой 0,05 м, вулканизованные при условиях, определяемых видом связующего. Измерения объемного сопротивления через заданные промежутки времени проводили согласно ГОСТ 21342.20-78. Испытания скорости набухания в жидкой среде соответствовали ГОСТ 24683-81. Критерием интенсивности набухания служила константа скорости увеличения объема материала (константа набухания  $K_v$ ), максимальное увеличение объема (степень набухания  $\alpha_{\max}$ ), увеличение объема в заданный момент времени  $t$  ( $\alpha_t$ ). Полученные результаты представлены на рис. 1 и в табл. 1.



**Рис. 1.** Зависимость стабильности объемного сопротивления композиционных материалов от времени нахождения в агрессивной среде: 1–3 – материал БК-2055, 80 в.ч. П-234; 4–6 – гексан. Среда: 1) толуол; 2) гексан; 3) четыреххлористый углерод; 4) СКМС-30АРК, 80 в.ч. П-234; 5) БК-2055, 80 в.ч. ПМЭ-100В; 6) СКН-40, 80 в.ч. П-234

**Таблица 1.** Поведение резистивных композиционных материалов в агрессивной среде

Наполнитель	Связующее	Среда	Параметры		
			$K_v$	$\alpha_{\max}$	$\text{Corr}(\alpha_{\max} - \Delta\rho_{\text{в.с.}})$
ПМЭ-100В	СКМС-30АРК	Гексан	0,90	2,40	0,88
		Толуол	1,27	3,05	0,86
		$\text{CCl}_4$	0,77	6,76	0,91
		Трансф. масло	0,86	2,30	0,94
	БК-2055	Гексан	0,19	1,03	0,86
		Толуол	2,26	4,08	0,89
		$\text{CCl}_4$	0,55	5,20	0,82
		Трансф. масло	0,22	0,60	0,92
ПМ-100	БК-2055	Гексан	0,45	1,10	0,79
		Толуол	2,29	4,50	0,38
		$\text{CCl}_4$	0,79	6,30	0,42
		Трансф. масло	0,45	1,20	0,87
	СКН-40	Гексан	0,20	0,65	0,82
		Толуол	0,33	0,72	0,6
		$\text{CCl}_4$	0,63	1,12	0,59
		Трансф. масло	0,10	0,36	0,91
ПМ-50	БК-2055	Гексан	0,50	1,28	0,86
		Толуол	3,18	7,50	0,34
		$\text{CCl}_4$	1,24	6,80	0,49
		Трансф. масло	0,65	1,80	0,90

Стабильность объемного сопротивления и параметры изменения объема материала зависят от типа растворителя и марки связующего: в гексане больше всего набухает бутадиеннитрильный каучук, в толуоле – бутилкаучук, в четыреххлористом углероде – нитрильный каучук (рис. 1, табл. 1). В трансформаторном масле все взятые для испытаний материалы обнаружили минимальную степень набухания. При старении в трансформаторном масле наибольшему изменению подверглись композиции на основе бутадиеннитрильного каучука, причем имеет место визуально наблюдаемое увеличение объема резистора. Материал со связующим бутилкаучуком не обнаруживает такого увеличения объема. Вместе с тем, с течением времени возрастание сопротивления выходит за 20 % – приемлемый допуск для резисторов электроэнергетического назначения. Композиционный материал на основе нитрильного каучука набухает незначительно, причем не происходит даже минимального отслаивания контактного материала.

Зависимость интенсивности набухания и нестабильности объемного сопротивления от марки технического углерода для любого типа связующего и вида агрессивной среды имеет одинаковую тенденцию уменьшения при переходе к техническому углероду более высокой дисперсности. Анализ, выполненный с помощью математического пакета Mathcad, указывает на значимую корреляционную связь между  $\alpha_{\max}$  и изменением объемного сопротивления за счет набухания в агрессивной среде  $\Delta\rho_{\text{в.с.}}$ . Данные представлены в табл. 1. Однако выявлена слабая корреляционная связь указанных параметров для материалов, содержащих технический углерод марок ПМ-50, ПМ-100 в случае их работы в толуоле и четыреххлористом углероде. Такая закономерность сохраняется в присутствии указан-

ного растворителя независимо от используемого вида связующего. Композиционные материалы с техническим углеродом марки ПМЭ-100В обнаруживают зависимость  $\rho_v$  от времени, сходную с таковой для трансформаторного масла и гексана при всех используемых видах связующего.

Для дополнительного сравнения влияния заданных концентраций технического углерода и каучука на стабильность  $\rho_v$  в агрессивных средах использованы возможности статистического пакета Statgraf [7]. Результаты представлены в табл. 2. Данные статистического анализа указывают на существенное влияние марки технического углерода на величину сопротивления в агрессивной среде. Причем, с течением времени влияние марки технического углерода проявляется еще сильнее.

**Таблица 2.** Влияние марки технического углерода и связующей основы материала на нестабильность  $\rho_v$  в агрессивной среде

Анализируемые факторы	Время старения, мин	Диспер. анализ F-ratio	Регресс. анализ t-value
$x_1$ – связующая основа	30	49,973 771,919	1,3723 5,3936
$x_2$ – марка технического углерода	1600	1,600 1000,000	-1,0260 -34,3703

В соответствии с современными представлениями о физико-химических процессах, происходящих в наполненных техническим углеродом полимерах при действии агрессивной среды, последняя проникает в полимер посредством диффузии и по механизму субмикрокапиллярного потока, обусловленного наличием в структуре микропор, мелких каналов и т.д. [2]. В ее присутствии происходит физическая и химическая деструкция, изменяющая структуру полимера. Представленные результаты по вкладу связующего и типа воздействующей среды укладываются в такие представления о закономерностях процессов деструкции каучуков в присутствии жидких агрессивных сред [1, 2].

Влияние типа технического углерода на объемное сопротивление композиции связывается с его дисперсностью и структурностью, определяющими густоту вулканизационной сетки [3]. Можно полагать, что стабильность объемного сопротивления при набухании определяется этими же параметрами.

Одним из эффектов общего действия технического углерода в наполненном полимере считается образование межфазного слоя по механизму, связанному с природой и наполнителя, и полимера [4]. Вместе с тем, условия контактирования частиц определяют процесс протекания электрического тока. В наших ранних работах было выявлено присутствие на поверхности технического углерода марок ПМ-50, ПМ-100 соединений органического происхождения, адсорбированных на поверхности в процессе изготовления, и их большой вклад в формирование  $\rho_v$  [8]. Данные о наличии органических соединений на поверхности технического

углерода в соответствии с [8, 9] представлены в табл. 3. Результаты приведены для печного технического углерода марок ПМ-50 и ПМ-100.

**Таблица 3.** Количественный и качественный состав веществ, экстрагируемых растворителями с поверхности технического углерода [8, 9]

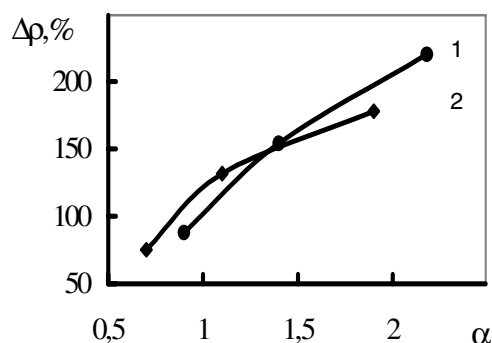
Содержание компонента в экстракте, мас. %	ПМ-50		ПМ-100
	Гексан	Толуол	Гексан
Аценафтен	–	0,3	–
Флуорен	–	0,4	–
Антрацен+фенантрен	0,4	10,6	–
Карбазол	3,3	25,6	–
Флуорантен	сл.	1,3	–
Пирен	91,1	52,4	88,7
Тетрацен	4,3	0,8	0,7
Не идентифицирован	0,9	–	0,6
Не идентифицирован	–	–	сл.
Хризен	–	16,0	1,3

Для оценки количества веществ, находящихся на поверхности технического углерода, применен метод экстракции с последующим удалением растворителя [9]. Полученный «сухой» экстракт охлаждали в эксикаторе, взвешивали. Образцы печного технического углерода экстрагировали в аппарате Сокслета в течение 24 ч различными растворителями. Экстракты анализировали методом газожидкостной хроматографии с программированием температуры (ГЖХПТ) на хроматографе серии «Цвет-100», модель 104 с пламенноионизационным детектором на наполненных колонках длиной 2 м, диаметром 3 мм. Скорость линейного программирования температуры 5 °С/мин в интервале 100...300 °С. В качестве неподвижной фазы применен хроматон N-AW-DMCS зернением 60...80 меш. Неподвижной жидкой фазой служило полифенилметилсиласановое масло ПФМС-4, нанесенное на адсорбент в количестве 10 вес. % [9]. Температура термостата испарителя – 400 °С. Чувствительность по току меняли в интервале от  $2 \cdot 10^{-8}$  до  $2 \cdot 10^{-11}$  А. Пробу вводили в испаритель с помощью шприца МШ-10 в количестве 4...5 мкл. Идентификацию и калибровку проводили методом абсолютной калибровки с помощью чистых веществ, а также по поправочным коэффициентам. Расчет полученных хроматограмм вели по площадям пиков индивидуальных компонентов [9].

Оказалось, что прослеживается связь между исследуемыми характеристиками (стабильностью  $\rho_v$  и степени набухания) и количеством органических соединений на поверхности промышленного технического углерода (рис. 1, табл. 2, 3). Степень набухания и изменение величины объемного электрического сопротивления больше в толуоле, чем в гексане. Интересно отметить, что толуол сильнее влияет на органические соединения поверхности по сравнению с гексаном (табл. 3). При одном и том же растворителе, (например, гексане) изменение сопротивления и степени набухания композиционного материала сильнее в случае применения марки ПМ-50, чем ПМ-100. Это соответствует по

данным табл. 3 большему содержанию экстрагируемых веществ.

Были построены графики зависимости величины объемного электрического сопротивления от степени набухания ( $\Delta\rho_{\text{ва.с.}}, \alpha_i$ ) в трансформаторном масле для двух материалов, отличающихся тем, что в первом использован технический углерод промышленной марки ПМ-50, во втором он же, однако после предварительной смывки с его поверхности органических соединений [8]. Полученные результаты указывают на зависимость характеристик процесса набухания ( $\Delta\rho_{\text{ва.с.}}, \alpha_i$ ) от органических соединений поверхности (рис. 2).



**Рис. 2.** Зависимость стабильности сопротивления при набухании в трансформаторном масле от степени набухания: 1) БК-2055, 80 в.ч. ПМ-100; 2) БК-2055, 80 в.ч. ПМ-100, экстракция ацетоном [8]

На основании изложенного можно полагать, что на процессы изменения объемного сопротивления в агрессивной среде в числе прочих факторов влияет количественный и качественный состав органических соединений поверхности технического углерода. Известный в теории диффузионных процессов принцип растворения подобного в подобном может быть распространен и на органические соединения поверхности технического углерода. Причем, необходимо исходить из присутствия сложного спектра небольшого количества органических соединений на поверхности каждой частицы [8]. Наложение процессов растворения соединений поверхности и вклада механических напряжений с течением времени изменяет объемное сопротивление самого технического углерода [8] и характер расположения его в полимере. Появление незначительных по размерам дополнительных диэлектрических зазоров не влияет определяющим образом на массу и объем изделия, однако заметно изменяет объемное сопротивление материала из-за экспоненциальной зависимости  $\rho_v$  от величины зазора между частицами технического углерода [3]. Эффект может быть многоплановым. Он может быть связан не только с изменением количества растворителя. Проникший растворитель может или не разорвать связи в токопроводящих цепочках, или видоизмениться за счет химических взаимодействий до такой степени, что становится неагрессивным. Изменение диффузионной актив-

ности может быть связано, например, с особенностями упаковки макромолекул. Основываясь на представлениях, изложенных в [1, 4, 5], можно предложить релаксационно-диффузионный механизм взаимодействия носителей при подвижных активных центрах, учитывающий как неоднородность адсорбционных свойств поверхности технического углерода, так и релаксационный характер подвижности кинетических элементов макромолекул матрицы. Результаты экспериментальных исследований изменения  $\rho_v$  при набухании и количественного и качественного состава поверхностного слоя технического углерода согласуются с выводами [1] о том, что в зависимости от концентрации углеводородов на поверхности частицы коэффициент диффузии может возрасти или уменьшиться за счет изменения количества растворителя по диффузионному механизму. В результате конформационного превращения макромолекул при контакте с поверхностью технического углерода может измениться доступность функциональных групп для воздействия на них растворителя.

**Таблица 4.** Анализ корреляционной связи между нестабильностью  $\rho_v$  и характеристиками основных компонентов для материалов, работающих в среде трансформаторного масла

Сравниваемые композиционные материалы		Характеристики основных компонентов	Время нахождения композиционного материала в растворителе, мин			
Эластомер	Технический углерод		0	30	300	1590
БК-2055	П-234 – ПМЭ-100В	Удельная геометрическая поверхность технического углерода	0,379	0,379	0,385	0,38
		Адсорбция дибутилфталата технического углерода	-0,977	-0,977	-0,977	-0,976
		Адсорбция азота технич. углерода	-0,986	-0,986	-0,986	-0,987
БК-2055 – СКН-40	П-234	Вязкость эластомера	-0,997	-0,996	-0,996	-0,992
		Плотность эластомера	-0,863	-0,866	-0,878	-0,898
СКМС-30АРК – БК-2055	ПМЭ-100В	Вязкость эластомера	-0,824	-0,813	-0,837	-0,841
		Плотность эластомера	-0,442	-0,456	-0,458	-0,423

Литературные данные и приведенные выше рассуждения показывают, что процессы взаимодействия каучука с поверхностью технического углерода различной физико-химической природы (ПМ-50, ПМ-100, ПМЭ-100В) могут проявляться как через геометрию расположения технического углерода в полимере, так и через интенсивность

межфазных взаимодействий. Тогда оценка стабильности  $\rho_v$  при контакте с агрессивными средами на стадии проектирования материала может быть основана на параметрах, связанных с этими процессами. В качестве такого параметра для технического углерода нами выбрана удельная адсорбционная поверхность, к связующему – величина вязкости. Проверялось наличие корреляционной связи между  $\Delta\rho_{\text{ва.с.}}$  и указанными параметрами. Результаты корреляционного анализа показывают наличие сильной корреляционной связи, что подтверждает выдвинутую гипотезу (табл. 4).

С практической точки зрения выявленные особенности дают возможность выбрать и обосновать информативные параметры, позволяющие предсказать поведение материала на стадии его проектирования. Кроме того, при дальнейших рассматриваниях следует учесть, что направленное воздействие на органические соединения поверхности технического углерода позволяет управлять диффузионными потоками и регулировать структурную организацию наполненных полимеров.

Предложенное расширение представлений о характере и механизмах взаимодействия позволит конкретизировать условия работы материала в агрессивной среде, подойти к разработке композиционных материалов, в которых наиболее полно проявляются свойства, присущие самим наполнителям, и найти новые области их применения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. – М.: Химия, 1987. – 311 с.
2. Зуев Ю.С. Стойкость резин к агрессивным воздействиям. Данные последних лет (Обзор) // Каучук и резина. – 1999. – № 5. – С. 36.
3. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. – М.: Химия, 1984. – 240 с.
4. Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
5. Усиление эластомеров: Сб. статей / Под ред. Дж. Крауса. – М.: Химия, 1968. – 484 с.
6. Голицын В.П., Минакова Н.Н. // Композиты – в народное хозяйство России (Композит-97): Сб. тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. – Барнаул, 1997. – С. 41.
7. Тюрин Ю.Н., Макаров А.А. Анализ данных на компьютере / Под ред. В.Э. Фигурнова. М.: ИНФРА-М, Финансы и статистика, 1995. – 384 с.
8. Анисимов Б.А., Голицын В.П., Минакова Н.Н. // Электротехническая промышленность. Электротехнические материалы. – 1983. – Вып. 7. – С. 8.
9. Голицын В.П., Кокурин А.Д. // Труды Алтайского государственного технического университета. – Барнаул, 1995. – 315 с. (С. 258–264).
10. Бартенев Г.М. Релаксационные свойства полимеров. – М.: Химия, 1992. – 383 с.

#### Выводы

1. Вклад технического углерода в нестабильность объемного сопротивления при воздействии жидкой агрессивной среды не ограничен параметрами дисперсности и структурности. Существенную роль играют органические соединения поверхности технического углерода, которые избирательно реагируют на вид растворителя. Направленное воздействие на органические соединения поверхности технического углерода позволяет управлять диффузионными потоками.
2. Получены новые данные по работоспособности резистивных композиционных материалов в жидких агрессивных средах. Резисторы со связующим бутилкаучуком и бутадиен-метилстирольным каучуком не могут работать в гексане, толуоле, четыреххлористом углероде из-за большой степени набухания даже при предельном по технологическим возможностям количестве технического углерода в смеси. Материалы, содержащие в качестве матрицы бутадиеннитрильные каучуки, могут работать в указанных растворителях.
3. На основании представлений о процессах, происходящих в композиционном материале при воздействии агрессивной среды, выбраны и обоснованы информативные параметры, позволяющие предсказать поведение материала на стадии его проектирования.